

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-192485

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 21/18			B 01 J 21/18	
B 01 D 53/86	ZAB		20/20	D
B 01 J 20/20			23/02	A
23/02			23/06	A
23/06			23/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-52681

(22)出願日 平成8年(1996)1月22日

(71)出願人 390001177

クラレケミカル株式会社

岡山県備前市鶴海4342

(72)発明者 田島 康宏

岡山県邑久郡邑久町宗三107-11

(72)発明者 大塚 清人

岡山県備前市鶴海4125-2

(74)代理人 弁理士 小田中 寿雄

(54)【発明の名称】 金属酸化物担持活性炭成型体

(57)【要約】

【構成】炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気で賦活した後、そのままの雰囲気で300°C以下まで冷却して得られた活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体及び、その成型体を使用することを特徴とする悪臭脱臭方法である。

【効果】本発明の金属酸化物担持活性炭成型体は常温あるいは低温で、かつ悪臭ガス濃度が極めて低い場合においても酸化触媒として高い機能を有し、またハニカム状のため圧損失が極めて低いためメチルメルカプタン、トリメチルアミン等悪臭物質の酸化除去能力に優れている。この特性を利用して冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等のメチルメルカプタン等の悪臭ガスの除去剤に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気で賦活した後、そのままの雰囲気で300°C以下まで冷却して生成した活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群から選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体。

【請求項2】 常法で得られた活性炭を、実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で温度500°C以上で処理した後、そのままの雰囲気で300°C以下まで冷却して生成した活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体。

【請求項3】 炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気で賦活した後、そのままの雰囲気で300°C以下まで冷却して得られた活性炭または、常法で得られた活性炭を実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で、温度約500°C以上で処理した後、そのままの雰囲気で300°C以下まで冷却して得られた活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型した、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体を使用することを特徴とする脱臭方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は金属酸化物担持活性炭成型体及びこの成型体を使用した脱臭方法に関するもので、更に詳しく述べると特定のプロセスで得られた活性炭に金属酸化物を担持させ、バインダーを加えて成型したハニカム状成型体で、酸化触媒性が高く、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質の脱臭に使用できる。

【0002】

【従来の技術】 金属酸化物はメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を酸化分解する触媒性を有することが知られているが、これらをセラミックスハニカムに担持させて使用した場合は、セラミックスハニカムの比表面積が小さいため高い酸化活性は示さない。しかし、活性炭に添着すると高い触媒活性を示し、有害な反応副生物も少ないため脱臭剤として有効であるが、粒状

や粉末状の活性炭では小袋に入れるかまたはカラムに充填しなければ使用できない。また、この様な方法で使用すると圧損失が高くなり、またはガスを高速で通過させることが困難である等の問題点があった。

【0003】 また、従来のハニカム状活性炭を調製した後に金属酸化物を添着する方法では、担体となるハニカム状活性炭の強度が小さく、比表面積が小さいため金属酸化物の添着量を多くすることが困難で、高活性の金属酸化物担持活性炭は得られなかった。

【0004】 例えば、冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等においてフィルターとして使用する場合は、従来からある粒状の活性炭に金属酸化物を添着したものでは不適当であった。それは活性炭をカラムや容器に充填して使用するため、圧損失が高くガスを高速で通過させることが困難だからである。

【0005】 従って、この様な脱臭フィルターとして使用する場合は、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を除去するために、酸化触媒として高性能かつ圧損失が低いハニカム状金属酸化物添着活性炭が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前述の問題点にかんがみ、生活空間内に存在する低温で希薄なメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を除去するため、ガスを高速で酸化触媒中を通過させても充分に除去できる様な、圧損失が低く触媒性が高い金属酸化物添着活性炭成型体からなる脱臭触媒及び、それを使用した冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等におけるメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭の除去剤及び除去方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等の先願である特開平7-80299号公報には、炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気で賦活した後、そのままの雰囲気で300°C以下まで冷却し、あるいは常法で得られた活性炭を実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で500°C以上で処理した後、そのままの雰囲気中で300°C以下まで冷却し、更に鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる金属の群から選ばれた一種または二種以上を含む金属酸化物を0.1~20重量%担持させた酸化触媒性を有する金属酸化物添着活性炭がメチルメルカプタン、トリメチルアミンなどの悪臭ガスの除去性能に優れている旨述べられている。

【0008】 ここで「常法で得られた活性炭」とは、水蒸気含有率15容量%よりかなり高い雰囲気中で賦活し、賦活反応終了後充分に冷却する以前に、賦活炉から取り出して、空気に接触させる通常の製法で得られた活性炭を言う。また「実質的に酸素又は/及び水蒸気を含まない

い」とは、活性炭の熱処理において、活性炭表面に結合した酸素原子が存在しないような雰囲気の意味で、酸素及び水蒸気が1~2%以下の状態をいう。

【0009】本発明者等はこれに基づいて生活空間内に存在する低温で希薄なメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を除去するため、例えば冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等において使用できる圧損失が低く、且つ悪臭物質の酸化触媒性が優れた金属酸化物を担持させた活性炭について種々検討した。その結果、担体として特定のプロセスを経てつくられた活性炭を使用し、金属酸化物を担持させた後ハニカム状に成型すれば、0~40°Cの低温で10ppm程度の低濃度においても、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質が充分に酸化除去できる、極めて高活性な金属酸化物担持活性炭成型体が得られることを見出し、これに基づいて本発明に到達した。

【0010】すなわち、炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%（以下、気体の組成を%で表示する場合は容量%で示し、単に%と表示する）以下の雰囲気で賦活した後、そのままの雰囲気で300°C以下まで冷却して得られた活性炭、或いは常法で得られた活性炭を実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で500°C以上で処理した後、そのままの雰囲気中で300°C以下まで冷却して得られた活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%（以下、固体及び液体の組成を%で表示する場合は重量%で示し、単に%と表示する）を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体及び、その成型体を使用することを特徴とする悪臭脱臭方法である。

【0011】以下本発明について詳しく説明する。

【0012】本発明に使用される活性炭は炭素質原料として、やし殻炭、石炭等の炭素質原料を炭化し、本発明の方法で賦活することによって得られる。

【0013】この際賦活ガスは水蒸気の他、二酸化炭素ガスまたは/及び窒素ガスを含むが、水蒸気含有率は15%以下とする必要がある。通常使用されている活性炭賦活用ガスの組成は水蒸気40~60%で、それより高い場合も多い。水蒸気による炭素質の賦活速度は二酸化炭素ガスより著しく速いため、通常賦活ガスの組成は水蒸気分圧がなるべく高くなる様に設定されている。従って本発明の条件は、常法に比べて著しく賦活速度を遅くしたマイルドな条件になっている。この点が特に重要で、後述する様に本発明の特殊な条件下で賦活された活性炭に金属酸化物を添着し、有機系バインダーをえた成型体の場合のみが優れた脱臭性能を發揮する。

【0014】表3の実施例5及び比較例5、6に示す様

に、水蒸気含有率が高い条件下で賦活された場合は、明らかにメチルメルカプタン、トリメチルアミン等悪臭物質の酸化触媒性が低下していることが認められる。水蒸気含有率が低い賦活条件が活性炭の酸化触媒能を向上させる機構の詳細は明らかでないが、その様な条件下で得られたハニカム状活性炭は、その表面に結合した酸素原子が存在しない状態になっていることが指摘されている。また、その様な条件下で得られたハニカム状活性炭は常法で得られた活性炭の孔径よりも小さいミクロ孔が発達しており、金属酸化物の担持に適した構造になっている。

【0015】通常のハニカム状活性炭は、ハニカム状に成型した炭素質原料を水蒸気、燃焼ガス等で賦活することにより製造されているが、その様な活性炭を本発明に使用しても、充分な酸化触媒性能を示さない。本発明の効果は、前述の様な特定の組成のガスで賦活された活性炭を使用し金属酸化物を担持した後、有機系バインダーを加えて押し出して、ハニカム状を付与された活性炭成型体を用いることによって初めて得られるものである。

【0016】この様にして得られたハニカム状活性炭は、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を、速やかに酸化する高い触媒性を示す。しかし、本発明の原料活性炭は賦活後高温のまま系外へ取り出し、水蒸気、水素ガス、あるいは酸素ガスを多量に含む雰囲気中に放置すれば、酸化触媒としての能力が著しく低下する。

【0017】本発明の活性炭は賦活後も賦活時と同様な組成のガスのもとで、活性炭を温度300°C以下まで冷却し、その後系外に取り出す必要がある。冷却時に必要とされる賦活時と同様な組成のガスとは、実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガス、炭酸ガスまたはこれらの混合ガスの雰囲気であればよく、賦活に用いるガスと冷却に用いるガスとは、必ずしも同一組成のものでなくてもよい。本発明において「そのままの雰囲気で冷却」するとは、前記の様な組成の雰囲気を指している。

【0018】賦活後の活性炭を300°C以上で空气中に取り出すと、低温低濃度における酸化触媒としての能力が著しく低下する。賦活後窒素ガス中で冷却した場合と、空气中で冷却した場合の触媒性に及ぼす影響を、表1の実施例1及び比較例1（賦活後常法により空气中で冷却されたもの）に示す。また賦活後活性炭が空気に触れる温度が触媒性に及ぼす影響については、表2の実施例4及び比較例3、4に示す。

【0019】前記の様にして得られた本発明の活性炭の比表面積は、800m²/g以上であることが好ましく、1000m²/g以上であればより好ましい。

【0020】更に本発明においては、空気等に触れて表面が酸化され酸化触媒性が低下した廃活性炭或いは、常法により得られた活性炭を前述の賦活ガスと同様な組成

のガス中で、温度 500°C 以上で処理し、そのガス中で温度 300 °C 以下まで冷却する。この様にして得られた活性炭を原料として前述の様に金属酸化物触媒を担持させ、更に有機系バインダーを加えて成型することにより、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質に対して、高い酸化触媒性を示す金属酸化物担持活性炭成型体が得られる。換言すれば、この様な熱処理及び冷却によってハニカム状活性炭に高い酸化触媒性が付与されることになる。この熱処理が適用される活性炭は、石炭、やし殻炭等いかなる原料から得られたものでもよく、また熱処理前の形状は特に限定しない。

【0021】通常の方法で調製された活性炭にも前述の処理をすることにより、本発明の酸化触媒として使用可能な活性炭担体が得られる。この際処理温度は 500°C 以上とする必要がある。処理時間は温度によって変わるが、500 °C の場合は通常 20~180 分が好ましく、800 °C では数分の処理によって充分その効果が得られる。熱処理温度が酸化触媒性に及ぼす影響については、表1の実施例2、3及び比較例1に示す。

【0022】本発明の活性炭は特定な条件で賦活されるか、或いは特定な条件で熱処理されるかによって得られるが、本発明の活性炭成型体が優れた脱臭性能を示す理由には単に活性炭の性能の違いだけではなく、活性炭の表面構造等と有機系バインダーとの相互作用も考えられる。すなわち、有機系バインダーが活性炭の吸着性能を阻害しないことが必要である。

【0023】本発明で使用する活性炭担体には金属酸化物を 0.1~20% 搅拌させる必要がある。活性炭に金属酸化物を搅拌させるには、水溶液または要すれば酸濃度が 0.1~3 規定の酸水溶液に所定量の金属塩を溶解し、この溶液に活性炭を浸漬して攪拌し、金属酸化物を充分吸着させた後、液切りして空気中または窒素中で 300°C 以下で乾燥する。または活性炭をミキサー等で攪拌しながら、金属塩の水溶液例えば、塩化第二銅等の水溶液を均一に振り掛けた後乾燥する方法で調製してもよい。担体に添着された金属塩は、熱処理によって分解して金属酸化物となる。金属酸化物の担持量は 0.1 ~ 20% とする必要があるが、担持量が 0.5 ~ 5% の場合がより好ましい。

【0024】金属酸化物の担持量が 0.1% 以下の場合は触媒活性が不十分であり、また 20% 以上になると担持量が多いわりには触媒性が向上せず、また担体である活性炭自体の吸着性能が阻害されるので、添着量は 20% 以下とする必要がある。金属酸化物の担持量の調節は、水溶液または酸水溶液中の金属酸化物の量と活性炭の量との比を変更することにより行われる。通常、溶液中の金属酸化物はほぼ完全に活性炭に吸着される。

【0025】金属塩としては硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の無機酸塩や、酢酸塩、シウ酸塩、蟻酸塩等の有機酸塩、或いは水酸化物、塩化物等が使用可能で、その後の

熱処理により酸化物に変換されるものであれば広く利用できる。また、これらの塩の混合物も使用可能である。更に、塩の対イオンの酸としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蟻酸等の酸を添加した水溶液の状態で使用することもできる。

【0026】本発明の活性炭担体には、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた、一種または二種以上の金属の酸化物を搅拌させる必要がある。搅拌させる金属酸化物は一種類でもよくまたは二種類を混合して搅拌させてもよく、複数の金属酸化物を併用した場合は更に触媒性能が向上することもある。

【0027】活性炭に搅拌させた金属塩を金属酸化物に変化させるためには熱処理が必要であるが、必ずしも搅拌した金属塩を完全に金属酸化物にする必要はなく、未分解の塩類が残存していても金属酸化物を含有している場合には酸化触媒としての機能を有している。熱処理は通常空気中或いは窒素中で 300°C 以下の温度で行われる。この様にして本発明の金属酸化物添着活性炭が得られる。

【発明の実施の形態】

【0028】この様にして得られた金属酸化物添着活性炭をハニカム状に成型するためには、要すれば粉碎した粒子径 0.1 μm ~ 4mm 位までの種々の粒径の金属酸化物担持活性炭が使用可能であり、使用目的に応じて選択して使用できる。

【0029】本発明で使用する有機系バインダーは有機質からなるバインダーで、活性炭粉末と混合して温潤下で加圧した時、成型物を形成すると共に活性炭の吸着性を殆ど阻害しないものである必要がある。可塑性を示す水系バインダーが望ましく、例えば、下記の様な水分散系バインダー、水溶性バインダー等が使用可能である。

【0030】水分散系バインダーとしてはブタジエン共重合体ラテックス、イソブレン共重合体ラテックス、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、アクリルエマルジョン、ポリオレフィン系エマルジョン、微生物産出多糖類、例えば、「ビオポリーポリ-1」〔武田薬品工業(株)製〕等が挙げられる。

【0031】水溶性バインダーとしてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0032】一般に押し出し成型には結合剤、分散剤、温潤剤、潤滑剤、可塑剤、保水剤等多機能な有機質が併用される場合が多い。従って、これら有機系バインダーは単独で用いられるだけでなく、複数の有機質を含む混合物として加えられることが多い。

【0033】また必要に応じて潤滑剤、温潤剤を混用してもよい。これら添加剤としては、ワックスエマルジョ

ン、ステアリン酸エマルジョン、グリセリン、アルコール、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、更にはペントナイト等のセラミックス粉末等が挙げられる。これらの成型助剤としては予め配合されている市販品をそのまま使用してもよい。

【0034】有機系バインダーの使用量は活性炭 100部に対して1~50部とする必要がある。好ましくは2~25部である。有機系バインダーの使用量が1部以下では成型体の強度が不十分であり、また有機系バインダーの使用量が50部以上になると、活性炭の表面が有機系バインダーで被覆されるため、吸着性及び触媒性が低下するからである。有機系バインダーの使用量が成型体の強度及び触媒性に及ぼす影響を、表6の実施例14~17、比較例9~12に示す。

【0035】ハニカム状に成型するには公知の方法が利用できる。すなわち、活性炭、バインダー等の混合方法としては、例えばミキサー、リボンミキサー、スタティックミキサー、ボールミル、サンブルミル、ニーダー等が使用できる。混合の際に必要量の水溶液を加えて混練りすることによって餅状にし、真空押し出し成型機等で押し出し成型することができる。また混合の際はバインダーに水を加えて充分に混合した後、活性炭を混合する方法も有効である。充分均一に混合すること及び気泡が入らない様に注意する必要である。また、真空押し出し機で充分真空脱気・脱泡する必要がある。

【0036】押し出し機の口金には円形もしくは角形の格子状ダイスを取り付け、押し出された成型物がハニカム状になる様にする。ダイスの大きさは特に限定せず、通常使用される範囲のものが用いられる。また、セル数についても特に制限はないが、成型性の観点から50~800セル程度が好ましい。尚、セル数とは一般に1平方インチ内に含まれる穴の数をいう。

【0037】押し出して得られたハニカム状成型体は適当な長さにカットされた後、通常は空气中或いは窒素中で乾燥されるが、乾燥時にハニカムの壁面に亀裂が入らぬ様に注意して300°C以下の温度で乾燥される。これによって本発明の金属酸化物担持活性炭成型体が得られる。

【0038】本発明の金属酸化物担持活性炭成型体は、ハニカム状成型体のため圧損失が極めて低く、常温或いは低温でかつメチルメルカプタン等の悪臭ガスの濃度が極めて低い場合にも、酸化触媒として高い機能を有するため、冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等の悪臭ガスの除去剤として優れている。

【0039】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0040】(実施例1~17、比較例1~12) 実施例1は、10~30メッシュに粉碎したやし殻を800°Cで乾留した後、プロパン燃焼ガス(ガス組成: 窒素80%、酸素0.

2%、炭酸ガス9.8%、水蒸気10%)を用いて、900°Cで比表面積1300m²/gになるまで賦活した後、窒素置換した容器内に活性炭を取り出し、窒素ガス中で300°C以下に冷却して活性炭担体を得た。

【0041】次に、比較例1は実施例1と同様にして比表面積が1300m²/gになるまで賦活した活性炭を窒素中に取り出し、500°Cになるまで冷却した後空気中に取り出し、放置冷却して活性炭担体を得た。更に比較例1の活性炭担体を、窒素中において500°Cで10分間処理した後、窒素中に取り出し、室温まで冷却して実施例2の活性炭担体を得た。また、比較例1の活性炭担体を窒素50%、炭酸ガス50%の気流中において800°Cで5分間処理した後、窒素中で室温まで冷却して実施例3の活性炭担体を得た。

【0042】これらの活性炭を次の様にして表1~6に示す金属酸化物を担持させた。例として金属酸化物担持量2.0%の金属酸化物担持活性炭を調製する場合を示す。所要の金属塩を、金属として1gを含む量を純水に溶解させた後、活性炭担体50gを加えてよく攪拌し12時間放置した後、水切りをして、60°Cで乾燥して金属酸化物担持量2.0%の金属酸化物担持活性炭を得た。

【0043】尚、2成分以上の金属酸化物を担持させる際には、上記の操作を繰り返し行って調製した。また、金属酸化物の種類、担持量の異なる一連の担持活性炭も上記の方法に準じて調製した。

【0044】この様にして得られた金属酸化物担持活性炭を、0.01~0.1mmに粉碎した。この担持活性炭100部に、押出成型バインダー20部〔ユケン工業(株)製、水溶性押出成型バインダー「セランダーYB115IW」〕をよく混合し、純水30部を加えニーダーでよく混練りした。押出成型バインダー(「セランダーYB115IW」)は粘結剤、可塑剤、潤滑剤、湿潤剤等を全てバランスよく配合してあるバインダーで、水を加えるだけで成型が可能なものである。

【0045】バインダーの組成は灰分の少ない有機系化合物からなり耐熱分解性に優れている。担持活性炭と有機系バインダーを均一混合した後、真空押出機で押し成型した。押し出し成型物の形状は50mm角で300セルであった。

【0046】押し出し成型したサンプルは厚み10mmで切断し、150°Cで乾燥して金属酸化物担持活性炭成型体を調製した。調製したハニカム成型体は充分な強度をもつており微粉の発生等は見られなかった。

【0047】尚、比較例2では市販のハニカム状セラミックスマンガン触媒〔(株)神戸製鋼所製「マンガンチッド」〕を使用した。

【0048】脱臭性能試験は全ての実施例及び比較例に共通した下記の方法で行った。悪臭成分としてメチルメルカプタン409mgまたはトリメチルアミンを使用し、一定の条件で24時間放置した場合及び連続流通試験を行

い、悪臭ガス濃度の低下の度合いを測定した。

【0049】調製した各種ハニカム成型体触媒1個を4リットルのデシケーター内にセットし、真空脱氣した後、メチルメルカプタン409mg またはトリメチルアミン24mgを注入した後、外気を導入して常圧に戻し、5°Cで24時間放置した。注入した悪臭ガスの量は、平均的な一般家庭の冷蔵庫内で発生する5年分の悪臭ガス量に相当し、脱臭試験の目安にした。すなわち、ハニカム成型体触媒1個に5年分の初期負荷を与えた。次にこの触媒を直径10cm、長さ30cmのアクリル製反応器にセットし、メ

チルメルカプタンまたはトリメチルアミン3ppm を含んだ空気を5°Cで流通させた。流速はSV=31200 hr⁻¹とし、相対湿度は50±10%とした。出口ガスをシリジングサンプリングし、ガスクロマトグラフ法で濃度を分析した。

【0050】測定結果及び使用した触媒の性状を表1に示す。

【0051】

【表1】

試料触媒	比表面積 m ² /g	冷却ガス	触媒 () 内は含着量 wt%	初期負荷24時間 後のメチルメルカプタン 残存量/ppm	メチルメルカプタン出口濃度/ppm				
					30分	60分	90分	120分	180分
実施例1 活性炭ハニカム	1060	N ₂	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
比較例1 活性炭ハニカム	1030	空気	Mn(2.0) + Cu(1.0)	26	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
比較例2 市販セミカルバニッシュ触媒	—	—	Mn(2.0)	38	2.2	2.6	2.8	2.7	2.8
実施例2 比較例1を500°C N ₂ 中処理	1030	N ₂	Mn(2.0) + Cu(1.0)	1.0	ND	ND	0.1	0.1	0.1
実施例3 比較例1を800°C N ₂ +CO ₂ 中処理	1030	N ₂	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.5	ND	ND	ND	0.1	0.1

【0052】本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭成型体（実施例1～3）は、いずれも悪臭物質であるメチルメルカプタンをほぼ完全に除去し、優れた脱臭能力を示した。一方比較例（1、2）に示す様に、本発明以外の常法で得られた活性炭担体或いは市販の触媒を使用した場合は、いずれもメチルメルカプタンの除去速度が遅かった。

【0053】次に、実施例1と同様に賦活した活性炭を取り出す際N₂中で冷却後、空気中に取り出すときの温度を変えた活性炭を作り、実施例1と同様の方法で金属酸

化物を担持させ、ハニカム状に成型した金属酸化物担持活性炭成型体を得た。これらの活性炭成型体を使用して実施例1と同様の方法で、トリメチルアミンガスの除去性能を測定した。

【0054】その結果及び使用した活性炭成型体の性状を表2に示す。尚、トリメチルアミンの初期負荷は24mgであり、連続流通試験に使用した空気中のトリメチルアミン濃度は3ppm である。

【0055】

【表2】

	取り出し 温度 °C	比表面積 m ² /g	触媒 () 内は含着量 wt%	初期負荷24時間 後のトリメチルアミン 残存量/ppm	トリメチルアミン出口濃度/ppm				
					30分	60分	90分	120分	180分
実施例4	300	1060	Mn(2.0) + Cu(3.0)	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
比較例3	350	1000	Mn(2.0) + Cu(3.0)	3.8	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8
比較例4	400	1020	Mn(2.0) + Cu(3.0)	5.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.8

【0056】表2に示す様に本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭の性能は、冷却後初めて空気に接触する温度に依存し、300 °C以上では悪臭ガスの除去能力が大幅に低下することが分かる。

【0057】次に、椰子殼炭を賦活する際賦活ガスの水蒸気分圧が異なる条件において、900 °Cで比表面積1200 m²/gになるまで賦活した後、窒素で置換した容器内に活性炭を取り出し、該窒素中で300 °C以下に冷却し、更に実施例1と同様の方法で金属酸化物を担持させて、ハニ

カム状に成型した金属酸化物担持活性炭成型体を使用して、実施例1と同様な方法でトリメチルアミンガスの除去性能を測定した。

【0058】その結果及び使用した活性炭成型体の性状を表3に示す。尚、トリメチルアミンの初期負荷は24mgであり、連続流通試験に使用したガス中のトリメチルアミン濃度は3ppm である。

【0059】

【表3】

	比表面積 m ² /g	賦活ガス H ₂ O:CO ₂ :N ₂ :O ₂	冷却 ガス	触媒 () 内は含着量 wt%	初期負荷24時間 後のトリメチルアミン 残存量/ppm	トリメチルアミン出口濃度/ppm				
						30分	60分	90分	120分	180分
実施例5	1060	14:25:60.9:0.1	N ₂	Mn(2.0) + Cu(3.0)	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
比較例5	1040	17:22:60.8:0.2	N ₂	Mn(2.0) + Cu(3.0)	1.6	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7
比較例6	1050	20:19:60.9:0.1	N ₂	Mn(2.0) + Cu(3.0)	2.8	0.3	0.5	0.6	0.8	0.9

【0060】表3に示す様に、本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭の性能は賦活時の水蒸気濃度に依存

し、水蒸気濃度が15%以下の場合に高い触媒性を示し、水蒸気濃度が上昇し換算すれば賦活速度が高い条件で得

られた活性炭は酸化触媒性が急速に低下することが認められる。

【0061】次に、実施例1と同様な方法で担持させる金属酸化物を変えた担持活性炭を調製し、実施例1と同様に押し出し成型して活性炭成型体を調製した。また、比較のため金属酸化物を担持させない活性炭成型体を調製した。これらの活性炭成型体を使用して、実施例1と同様な方法でメチルメルカプタン及びトリメチルアミンガスの除去性能を測定した。

	触媒 () 内に添加量 wt%	初期負荷24時間 後のメチルメルカプタン 残存量/ppm	メチルメルカプタン出口濃度/ppm				
			30分	60分	90分	120分	180分
実施例6	Mn(2.5)	0.2	ND	ND	ND	0.1	0.1
実施例7	Mn(2.0) + Ca(1.5)	0.3	ND	ND	ND	0.1	0.1
実施例8	Cu(3.0) + Ni(1.0)	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
実施例9	Cu(2.0) + Zn(2.0)	0.8	ND	0.1	0.1	0.2	0.1
比較例7	-	12.4	1.4	1.5	1.7	2.0	2.2

【0064】

【表5】

	触媒 () 内に添加量 wt%	初期負荷24時間 後のトリメチルアミン 残存量/ppm	トリメチルアミン出口濃度/ppm				
			30分	60分	90分	120分	180分
実施例10	Ni(1.0) + Cu(5.0)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
実施例11	Cr(2.5) + Cu(4.0)	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
実施例12	Co(2.0) + Fe(3.0)	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
実施例13	Mg(1.5) + Fe(3.5)	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
比較例8	-	8.5	2.0	1.9	2.1	2.4	2.8

【0065】表4及び5に示す様に、本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭（実施例6～13）はメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭ガスの酸化触媒性能が優れているが、金属塩を担持していない活性炭成型体（比較例7、8）は除去性能が低いことが認められた。

【0066】更に、押し出し成型時に使用する有機バインダーの添加量を変えた試験を行った。実施例1と同様に調製した金属酸化物担持活性炭粉末を、有機バインダーの添加量を変えて混練し押し出し成型した。有機バインダーとしては前述の「セランダーYB115IW」（実施例14、15及び比較例9、10）及び微生物産出多糖類成型助剤「ビオポリーパーP-1」〔武田薬品工業（株）製〕83部にカルボキシメチルセルロース（CMC）2部、及びペントナイト15部を混合したバインダー（実施例16、17及び比較例11、12）を用いて成型した。

【0067】それらの活性炭成型体を用いて実施例1と同様にメチルメルカプタンガスの除去性能試験を行った。尚、メチルメルカプタンの初期負荷は409mgであり、連続流通試験に使用した空気中のメチルメルカプタンの濃度は3ppmである。また、成型体の圧壊強度試験（b軸方向）を行った。

【0068】その結果を表6に示す。ここで、BPはビオポリーパーを、CMCはカルボキシメチルセルロースを、またBTはペントナイトを示す。

【0069】

【表6】

有機バインダー部	有機バインダー量	有機バインダー種類	圧縮強度 kg/cm ²	比表面積 m ² /g	初期負荷24時間 後浮遊量 ppm	メチルメルカプタン出口濃度/ppm					
						30分	60分	90分	120分	180分	
比較例9	0.5	セランダー	1.6	1090	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.2	ND	0.1	0.1	0.1	
実施例14	5.0	セランダー	34.5	1080	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.1	ND	ND	ND	ND	
実施例15	20.0	セランダー	41.8	1060	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.1	ND	ND	ND	ND	
比較例10	55.0	セランダー	55.2	760	Mn(2.0) + Cu(1.0)	4.2	0.3	0.6	1.3	1.7	
比較例11	0.5	BP+CHCIBT	2.4	1120	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.2	ND	ND	0.1	0.1	
実施例16	10.0	BP+CHCIBT	36.8	1090	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.3	ND	0.1	0.2	0.2	
実施例17	25.0	BP+CHCIBT	44.9	1040	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.4	ND	0.1	0.2	0.2	
比較例12	60.0	BP+CHCIBT	52.7	740	Mn(2.0) + Cu(1.0)	3.9	0.2	0.4	0.7	1.0	

【0070】表6に示すとおり、有機バインダーの添加量が1~50部の場合には悪臭ガス除去性能、圧壊強度共に大きい（実施例14~17）が、バインダーの添加量が1部以下の場合には（比較例9、11）は、ハニカム状成型体の強度が低下して実用に耐えず、またバインダーを50部以上使用した場合は（比較例10、12）メチルメルカプタン悪臭物質除去速度の低下が大きかった。また、いずれの場合もハニカム成型体に微粉は発生していなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明の金属酸化物担持活性炭成型体は常温あるいは低温で、かつ悪臭ガス濃度が極めて低い場合においても酸化触媒として高い機能を有し、またハニカム状のため圧損失が極めて低いためメチルメルカプタン、トリメチルアミン等悪臭物質の酸化除去能力に優れている。この特性を利用して冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等のメチルメルカプタン等の悪臭ガスの除去剤に利用できる。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/16			B 0 1 J 23/34	A
	23/34		23/70	A
	23/70		23/80	A
	23/745		23/86	A
	23/75		C 0 1 B 31/08	A
	23/755		B 0 1 J 32/00	
	23/80		B 0 1 D 53/36	ZABH
	23/889		B 0 1 J 23/74	301A
	23/86			311A
C 0 1 B 31/08				321A
// B 0 1 J 32/00			23/84	311A

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Official Gazette for Unexamined Patent Applications (A)

(11) Published Unexamined Patent No.: H09(1997)-192485

(43) Publication Date: July 29, 1997

51) Int. CI. ⁶	Identification No	JPO File No.	FI	Tech. Indic.
B01J 21/18		B01J 21/18		
B01D 53/86	ZAB	20/20	D	
B01J 20/20		23/02	A	
23/02		23/06	A	
23/06		23/16	A	

Unexamined

Total Number of Claims: 3

Application by FD

(Total Pages: 8)

Continued on final page

(21) Application Number: H8(1996)-52681

(22) Filing Date: Jan. 22, 1996

(71) Applicant:

390001177

Kuraray Chemical Co., Ltd

4342 Tsurumi

Bizen-shi, Okayama-ken

(72) Inventor:

Yasuhiro Tajima

107-11 Sosan Oku-cho,
Oku-gun, Okayama-ken

(72) Inventor:

Kiyoto Otsuka
4125-2 Tsurumi
Bizen-shi, Okayama-ken

(74) Agent

Attorney:
Hisao Odanaka

(54) Metal Oxide Bearing Active Carbon Molded Body

(57) Abstract

Constitution: This is a deodorizing method for foul odors wherein a molded metal oxide bearing active carbon body having oxidation catalytic properties wherein one or more oxides of metals selected from a group made up of iron, chrome, nickel, cobalt, manganese, zinc, copper, magnesium and calcium are carried at 0.1 – 20 wt.% by 100 parts of active carbon obtained by carbonizing a carbonaceous raw material, and after activation in an atmosphere with a moisture content of 15% or less by volume, cooling to 300°C or less in that atmosphere, with 1 – 50 parts organic binder added, a honeycomb shape is formed.

Effects: The molded metal oxide bearing active carbon body according to the present invention has a high oxidation catalyst functionality even at room temperature or low temperatures when the malodorous gases have an extremely low concentration, and

furthermore, since it has a honeycomb shape, pressure loss is extremely low, so it is superior in oxidation elimination capacity for malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine. Using these characteristics, [it] can be used for the elimination of methyl mercaptan and other malodorous gases in refrigerators, toilets and air cleaners.

[Claims]

1. A molded metal oxide bearing active carbon body having oxidation catalytic properties wherein one or more oxides of metals selected from a group made up of iron, chrome, nickel, cobalt, manganese, zinc, copper, magnesium and calcium are carried at 0.1 – 20 wt.% by 100 parts of active carbon obtained by carbonizing a carbonaceous raw material, and after activation in an atmosphere with a moisture content of 15% by volume or less, cooling to 300°C or less in that atmosphere, with 1 – 50 parts organic blinder added, and a honeycomb shape formed.

2. A molded metal oxide bearing active carbon body having oxidation catalytic properties wherein one or more oxides of metals selected from a group made up of iron, chrome, nickel, cobalt, manganese, zinc, copper, magnesium and calcium are carried at 0.1 – 20 wt.% by 100 parts of active carbon obtained by typical methods and, after being processed at a temperature of 500°C or more in nitrogen gas and/or carbon dioxide gas substantially containing no oxygen and/or water vapor, cooled to 300°C or less in that atmosphere, with 1 – 50 parts organic blinder added, and a honeycomb shape formed.

3. A deodorizing method wherein is used a molded metal oxide bearing active carbon body having oxidation catalytic properties wherein one or more oxides of metals selected from a

group made up of iron, chrome, nickel, cobalt, manganese, zinc, copper, magnesium and calcium are carried at 0.1 – 20 wt.% by 100 parts of active carbon obtained by carbonizing a carbonaceous raw material, and after activation in an atmosphere with a moisture content of 15% by volume, cooling to 300°C or less in that atmosphere or obtained by typical methods and after being processed at a temperature of 500°C or more in nitrogen gas and/or carbon dioxide gas substantially containing no oxygen and/or water vapor, cooled to 300°C or less in that atmosphere, with 1 – 50 parts organic binder added, and a honeycomb shape formed.

[Detailed Description of the Invention]

[0001][Field of Application in Industry] The present invention relates to a molded metal oxide bearing active carbon body and a deodorizing method using this molded body, and more specifically, metal oxides are carried by active carbon obtained by specific processes, a binder added and formed into a honeycomb shaped molded body with high oxidation catalytic properties, usable in deodorizing malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine.

[0002]

[Prior Art] It is known that metal oxides have catalytic properties for oxidative breakdown of malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine, but when these are carried in a ceramic honeycomb for use, the specific surface area of the ceramic honeycomb is small, so a high level of oxidation activity is not exhibited. However, a high level of catalytic activity is exhibited when [they are] applied to active carbon, and since

there are few harmful reaction byproducts, this is effective as a deodorizing agent, but granular or powdered active carbon cannot be used unless it is put into a small bag or filled into a column. Furthermore, there have been problems in that there is a large pressure loss when [it is] used with this method, and it is difficult to pass gases through at high speeds.

[0003] Furthermore, in methods where a metal oxide is applied after the preparation of a conventional active carbon honeycomb, the active carbon honeycomb that is to do the carrying has little strength, and since the specific surface area is small, it is difficult to apply large amounts of the metal oxide and obtain metal oxide bearing active carbon with a high level of activity.

[0004] For example, in cases of use in filters placed in refrigerators, bathrooms, air cleaners, etc., it has been unsuitable to apply metal oxides the granular active carbon that has existed conventionally. This is because pressure loss has been high and it has been difficult to pass gasses through at high speeds because of its being used by filling a column or vessel with the active carbon.

Therefore, when this kind of odor filter is used, honeycomb shaped active carbon with a metal oxide applied, which is highly functional as an oxidation catalyst and has a low pressure loss, is required for the elimination of malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] In light of the problems mentioned above, the present invention provides a deodorant catalyst formed from molded active carbon with a metal oxide applied, having low pressure loss and high-level catalytic properties and

making elimination sufficiently possible even if gasses pass through the oxidation catalyst at high speeds and an agent and means for eliminating bad odors such as methyl mercaptan and trimethylamine in refrigerators, toilets and air cleaners.

[0007]

[Means to Solve the Problems] Published Unexamined Patent Application H7(1995)-80299, which is a previous application by the present inventors, describes the superior elimination performance for malodorous gasses such as methyl mercaptan and trimethylamine of active carbon with a metal oxide applied and having oxidation catalytic properties wherein a carbonaceous raw material is carbonized and, after being activated in an atmosphere with a moisture content of 15% by volume or less, cooled to 300°C or less in that atmosphere or active carbon obtained by typical methods, which after being processed at a temperature of 500°C or more in nitrogen gas and/or carbon dioxide gas substantially containing no oxygen and/or water vapor, is cooled to 300°C or less in that atmosphere and further one or more oxides of metals selected from a group made up of iron, chrome, nickel, cobalt, manganese, zinc, copper, magnesium and calcium are carried at 0.1 – 20 wt.%.

[0008] Here, "active carbon obtained by typical methods" means active carbon obtained through typical production methods where there is activation in an atmosphere with a moisture content much greater than 15 volume % and before sufficient cooling following the completion of the activation reaction, removal from the activation furnace and contact with the air. Furthermore, "substantially containing no oxygen and/or water vapor" means an atmosphere where there exists no oxygen atoms bonding to the active surface in the heat

treatment of the active carbon, and this is a state where oxygen and water vapor are 1 – 2% or less.

[0009] Based on this the present inventors carried out various investigations concerning active carbon bearing metal oxides, with their low pressure loss and superior oxidation catalytic properties for malodorous substances, which could be used in, refrigerators, toilets and air cleaners, for example, for the elimination of malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine existing in dilution at low temperatures in living spaces. As a result, it was found that a molded metal oxide bearing active carbon body that can sufficiently eliminate by oxidation malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine even in low concentrations of approximately 10 ppm at low temperatures of 0 - 40°C could be obtained if active carbon made through a specific process is used as a substrate and a honeycomb shape formed after the metal oxide is carried, and based on this the present invention was achieved.

[0010] More specifically, this is a deodorizing method wherein is used a molded metal oxide bearing active carbon body having oxidation catalytic properties wherein one or more oxides of metals selected from a group made up of iron, chrome, nickel, cobalt, manganese, zinc, copper, magnesium and calcium are carried at 0.1 – 20 wt.% (in the following, when solid and liquid compositions are given by %, they will be by wt.% and will only show %) by 100 parts of active carbon obtained by carbonizing a carbonaceous raw material, and after activation in an atmosphere with a moisture content of 15% by volume (in the following, when gas compositions are given by %, volume % is indicated, and only % is shown) or less, cooling to 300°C or less in that atmosphere or obtained by typical methods

and after being processed at 500°C or more in nitrogen gas and/or carbon dioxide gas substantially containing no oxygen and/or water vapor, cooled to 300°C or less in that atmosphere, with 1 – 50 parts organic binder added, and formed into a honeycomb shape.

[0011] The present invention will be described in detail in the following.

[0012] The active carbon used in the present invention is obtained from carbonization of the carbonaceous raw material of coconut shells, coal, etc. for the carbonaceous raw material and activation by the method according to the present invention.

[0013] Aside from water vapor, this activation gas contains carbon dioxide gas and/or nitrogen gas, and the water vapor content must be 15% or less. The composition of the activation gas normally used for active carbon has 40 - 60% water vapor, and there are many cases where it is higher than that. Since the activation speed of carbonaceous substances due to water vapor is much greater than that due to carbon dioxide gas, the compositions of normal activation gasses are set with the partial pressure of water vapor as high as possible. Therefore the conditions according to the present invention are mild conditions that greatly slow down the activation speed compared with normal methods.

This point is particularly important, and as will be described later, only when there is a molded body wherein metal oxides are applied to active carbon activated under special conditions according to the present invention and an organic binder is added is superior deodorant performance exhibited.

[0014] As is shown in Embodiment 5 and Comparative Examples 5 and 6 in Table 3, it can be confirmed that there is a clear reduction in the oxidation catalytic properties of the deodorant substance for malodorous substances such as methyl mercaptan and

trymethylamine activation is carried out under conditions of high water vapor content. The details of the mechanism whereby activation conditions with low water vapor content improve the oxidation catalytic performance of active carbon are not clear, but there are indications that active carbon honeycombs obtained under these conditions are in a state where they have no oxygen atoms bonded to their surfaces. Furthermore, in active carbon honeycombs obtained under these conditions, micropores that have a pore diameter smaller than active carbon obtained through normal methods are developed, and the structure is one suitable for bearing metal oxides.

[0015] Normal active carbon honeycombs are produced by activating carbonaceous substances formed into a honeycomb shape by water vapor and combustion gases, but sufficient oxidation catalytic performance will not be exhibited if this active carbon is used in the present invention. The results of the present invention were first obtained using a molded active carbon body where active carbon activated by gasses of the special composition previously mentioned was used, and after a metal oxide was carried, binder was added, extrusion carried out, and a honeycomb shape formed.

[0016] The active carbon honeycomb obtained in this manner exhibits high-level catalytic properties that rapidly oxidize malodorous substances such as methyl mercaptan and trymethylamine. However, if the active carbon raw material according to the present invention is removed at the high activation temperature and placed in an atmosphere containing large amounts of water vapor, hydrogen gas, or oxygen gas, there is a remarkable reduction in performance as an oxidation catalyst.

[0017] The active carbon according to the present invention must be cooled to an active carbon temperature of 300°C following activation under the same gas composition used during activation and subsequently removed. The gas in the same composition as that used during activation being necessary during cooling means that an atmosphere of nitrogen gas, carbon dioxide gas or a mixture thereof substantially not containing oxygen and/or water vapor is sufficient, and the gas used for activation and the gas used for cooling need not be of the same composition. In the present invention "cooled in that atmosphere" means an atmosphere of the composition mentioned above.

[0018] if the active carbon is removed into the air at 300°C or greater after activation, there is marked reduction in performance as an oxidation catalyst at low temperatures in low concentrations. Embodiment 1 and Comparative Example 1 (cooling in air by normal methods after activation) in Table 1 show the effects on the catalytic properties in the case of cooling in nitrogen gas after activation and the case of cooling in air. Furthermore, Embodiment 4 and Comparative Examples 3 and 4 in Table 2 show the effects of the temperature where the active carbon comes into contact with air after activation.

[0019] As in the above, it is preferable that the specific surface area of the active carbon according to the present invention be 800 m²/g or greater, with 1000 m²/g being more preferable.

[0020] Furthermore, in the present invention, spent carbon where the surface has come into contact with air and the oxidation catalytic properties have been reduced or active carbon obtained by normal methods is processed at a temperature of 500°C in gas of the same composition as the activation gas mentioned previously and cooled to a temperature of

300°C or lower in that gas. Active carbon obtained in this manner is used as a raw material and made to carry a metal oxide catalyst as previously mentioned, and furthermore, by adding an organic binder and molding, a molded metal oxide bearing active carbon body that exhibits high-level oxidation catalytic properties for malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine can be obtained. Rephrasing this, the active carbon honeycomb is given high-level oxidation catalytic properties by this heat treatment and cooling. The active carbon used in this heat treatment can be obtained from any raw materials such as coal or coconut shells, and furthermore there are no particular limitations on the shape before processing.

[0021] By carrying out the previously mentioned processing on active carbon prepared by normal methods, an active carbon substrate that can be used as an oxidation catalyst in the present invention can be obtained. At this time, heat treatment of 500°C or greater is necessary. The processing time varies with temperature, but 20 - 180 minutes is typically preferable for 500°C, and at 800°C, the effects can be sufficiently obtained by processing for several minutes. Embodiments 2 and 3 and Comparative Example 1 show the effects of the heat treatment temperature on the oxidation catalytic properties.

[0022] The active carbon according to the present invention is obtained by activation under specific conditions or by heat treatment under specific conditions, but the reason that the molded active carbon body according to the present invention exhibits superior deodorant capabilities can be assumed to be not only the difference in the performance of the active carbon alone, but also the interaction of the surface structure, etc., and of the active carbon

and the organic binder. More specifically, the organic binder must not inhibit the absorption function of the active carbon.

[0023] It is necessary for the active carbon substrate used in the present invention to carry a metal oxide at 0.1 - 20%. For the active carbon to carry the metal oxide, a prescribed amount of metallic salt is dissolved in an aqueous solution or, if necessary, a prescribed acidic aqueous solution with an acid concentration of 0.1 - 3, the active carbon soaked in the solution, agitated, and after the metal oxide has been sufficiently absorbed, the liquid removed, with drying in air or nitrogen at 300°C or lower. Furthermore, [it] is prepared by the method of drying after uniformly distributing the aqueous metallic salt solution, cupric chloride for example, while the active carbon is agitated in a mixer, etc. The metallic salt applied to the substrate is broken down by heat treatment and becomes a metal oxide. The amount of metal oxide carried must be 0.1 - 20%, but a carrying amount of 0.5-5% is more preferable.

[0024] When the amount of metal oxide carried is 0.1% or less, catalytic activity is insufficient, and furthermore, when the amount carried is 20% or over, catalytic properties do not improve with increases; furthermore, since the absorption performance of the active carbon itself, which is the substrate, is inhibited, the amount applied must be 20% or less. Regulation of the amount of metal oxide carried is performed by varying the ratio of the amount of the aqueous solution or the amount of metal oxide in the acidic aqueous solution to the amount of active carbon. Normally, the active carbon absorbs all of the metal oxide in the solution.

[0025] Salts of inorganic acids such as nitrates, sulfates, and carbonates; salts of organic acids such as acetate, oxalate, and formate; or hydroxides and chlorides, etc. can be used for the metallic salt, and there is a wide [range] of use as long as conversion to an oxide by means of heat treatment is possible afterwards. Furthermore, it is possible to use a mixture of the salts. Furthermore, hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, acetic acid, and formic acid can be added as counter ions to the salt and used in the aqueous solution.

[0026] One or more metal oxide selected from a group made up of iron, chromium, nickel, cobalt, manganese, zinc, copper, magnesium and calcium must be carried by the active carbon substrate according to the present invention. The metal oxide carried may be carried singly or as a mixture of two, and when a plurality of metal oxides is used jointly, the catalytic performance may be further improved.

[0027] Heat treatment is necessary to convert the metallic salt carried by the active carbon to a metal oxide, but there is no need to completely convert the metallic salt carried to a metal oxide, and even if salts that have not been broken down remain, [it] will function as an oxidation catalyst if [it] contains a metal oxide. Heat treatment is normally carried out in air or nitrogen at 300°C or less. The active carbon with a metal oxide applied according to the present invention is obtained this matter.

[Embodiments of the Invention]

[0028] It is possible to use a metal oxide bearing active carbon with various pulverized particle diameters of 0.1 µm – 4 mm to form the active carbon with a metal oxide applied that has been obtained in this manner into a honeycomb shape, and selection and use are done according to the targeted use.

[0029] The organic binder used in the present invention is a binder made from an organic substance, and when it is mixed with the active carbon powder and pressure is applied under wet conditions, it is necessary for it to be such that along with forming the molded body, there is no substantial inhibition of the absorptive properties. Water-based binders exhibiting plasticity are preferable, and for example, water dispersion binders such as the following, water-soluble binders, etc. can be used.

[0030] Butadiene copolymer latex, isoprene copolymer latex, vinyl acetate resin emulsions, acrylic emulsions, polyolefin emulsions, polysaccharides produced by microbes, for example "Biopoly P-1." (produced by Takeda Chemical Industries, Ltd.), etc., can be cited as water dispersion binders.

[0031] Cellulose derivatives such as ethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, etc., and polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral, polyethylene glycol, etc., can be cited as water-soluble binders.

[0032] Multifunctional organic substances, such as dispersants, wetting agents, lubricants, plasticizers, and water retention agents, are often used jointly in typical extrusion molding. Therefore, these organic binders are not only used alone, but are often added as mixtures containing a plurality of organic substances.

[0033] Furthermore, lubricants and wetting agents are used with them according to necessity. Wax emulsions, stearic acid emulsions, glycerin, alcohol, vinyl acetate resins, polyethylene, polypropylene, and further ceramic powders such as bentonite, etc. can be cited for these additives. Commercial items wherein these molding agents are already combined may be used as is.

[0034] The amount of organic binder to be used must be 1 - 50 parts to 100 parts of active carbon. Preferably it would be 2 - 25 parts. If the amount of organic binder used is one part or less, the strength of the molded body is insufficient, and if the amount of the organic binder used is 50 parts or greater, organic binder will convert the surface of the active carbon, so the absorption properties and catalytic properties will be reduced. The effects of the amount of organic binder used on the strength and catalytic properties of the molded body are shown in Embodiments 14 - 17 and Comparative Examples 9 - 12 in Table 6.

[0035] Publicly known methods can be used for the molding a honeycomb shape. More specifically, mixers, ribbon mixers, static mixers, ball mixers, sample mills, kneaders, etc., for example, can be used as methods for mixing the active carbon, binder, etc. By adding an aqueous solution in the necessary amount when mixing and kneading, at paste-like state is formed, and molding can be done by a vacuum extrusion molding machine. Furthermore, the method of adding water to the binder when mixing and mixing in the active carbon after sufficient mixing is also effective. Caution is necessary for having sufficiently uniform mixing and not allowing bubbles to enter. Furthermore, it is necessary to have sufficient vacuum deaeration and degassing for the vacuum extrusion molding machine.

[0036] A circular or angular lattice shaped die is attached to the mouth of the extruder, and it is set up so that the extruded molded material takes the shape of a honeycomb. There are no particular limits to the size of the die, but one in the range typically used may be used. Furthermore, there are no particular limits on the number of cells, but approximately 50 - 800 cells is preferable from the standpoint of moldability. However, the number of cells is typically given as the number of holes per square inch.

[0037] After the honeycomb shaped molded body obtained through extrusion is cut to a suitable length, [it] is typically dried in air or in nitrogen, but care must be taken so that cracks do not form in the walls of the honeycomb during drying, and drying is carried out at a temperature of 300°C or less. By this means, the molded metal oxide bearing active carbon body according to the present invention is obtained.

[0038] Because the molded metal oxide bearing active carbon body according to the present invention is a honeycomb shaped molded body, the pressure loss is extremely low, and at room temperature or low temperatures and even if the concentration of malodorous gases such as methyl mercaptan is extremely low, [it] is highly functional as a oxidation catalyst, so [it] is superior is an elimination agent for malodorous gases in refrigerators, toilets, air cleaners, etc.

[0039]

[Embodiments] The present invention will be described in further detail citing embodiments in the following.

[0040] (Embodiments 1 – 17 and Comparative Examples 1 - 12) In Embodiment 1, an active carbon substrate is obtained after dry distillation at 800°C of coconut shells pulverized in a #10 – 30 mesh by extruding active carbon into a vessel displacing nitrogen and cooling to 300°C or less following activation to a specific surface area of 1300 m²/g at 900°C.

[0041] Next, in the same manner as Embodiment 1, activated active carbon is extruded in nitrogen so as to have a specific surface area of 1300 m²/g in Comparative Example 1, and after cooling to 500°C, [it] is removed into the air and cooled to obtain an active carbon

substrate. Furthermore, the active carbon substrate in Comparative Example 1 is extruded in nitrogen following processing for 10 minutes in nitrogen at 500°C and cooled to room temperature to obtain the active carbon substrate in Embodiment 2. Furthermore, after processing the active carbon substrate in Comparative Example 1 in a 50% nitrogen and 50% carbon dioxide gas flow and 800°C, [it] is cooled to room temperature in nitrogen and the active carbon substrate in Embodiment 3 is obtained.

[0042] These active carbons are used as follows and made to carry metal oxides and shown in Tables 1 - 6. As an example, the case of preparing metal oxide bearing active carbon where the amount of metal oxide carried is 2.0% will be given. After the necessary metallic salt is dissolved in pure water in an amount to contain 1 g of metal, and after 50 grams of active carbon substrate is added and agitated well for 12 hours, the water is removed, and metal oxide bearing active carbon wherein the amount of metal oxide carried is 2.0% is obtained by drying at 60°C.

[0043] However, when metal oxides with two or more components are carried, preparation is done by repeating the above operations. Furthermore, a series carrier active carbons are prepared with different types of metal oxides and amounts carried according to the above method.

[0044] The metal oxide bearing active carbon obtained in this manner is pulverized to 0.01 - 0.1 mm. 100 parts of this bearing active carbon are well mixed with 20 parts extrusion molding binder (produced by Yuken Industry Company, Ltd., water soluble extrusion binder "Seranda YB115IW"), and it is kneaded in a kneader with the addition of 30 parts pure water. The extrusion molding binder ("Seranda YB115IW") is a binder that combines

a complete balance of bonding agents, plasticizers, lubricants, wetting agents, etc., and molding is possible just with the addition of water.

[0045] The composition of the binder comes from organic compounds with little ash content, and its resistance to thermal decomposition is superior. After it the carrier active carbon is mixed uniformly with the organic binder, it is extrusion molded using a vacuum extruder. The extrusion molded body shape is a 50 mm square with 300 cells.

[0046] The extrusion molded sample is cut to a thickness of 10 mm and dried at 150°C to prepare a molded metal oxide bearing active carbon body. The prepared molded honeycomb body has sufficient strength, and no fine powder could be seen to have been generated, etc.

[0047] However, a commercial honeycomb shaped ceramic manganese catalyst ("Manganchett" produced by Kobe Steel, Ltd.) was used in Comparative Example 2.

[0048] Deodorizing performance tests were carried out in common for all embodiments and comparative examples according to the following method. As a malodorous component, 409 mg of methyl mercaptan or trymethylamine was used, and under fixed conditions, tests of being left as is for 24 hours and continuous flow through were carried out with measurements of the proportion of decrease in the malodorous gas taken.

[0049] One of the honeycomb molded catalysts of each type prepared was set in a four liter desiccator, and after vacuum deaeration and after 409 mg of metal mercaptan or 24 mg of trymethylamine was introduced, air was introduced to return it to normal pressure, and it was held for 24 hours at 5°C. The amount of malodorous gas introduced was equivalent to an average amount of malodorous gas produced in a typical home refrigerator during five

years and was set as a target for deodorant tests. More specifically, a single honeycomb molded catalyst was given an initial load of five years worth. Next, this catalyst was set in a 10 cm diameter 30 cm acrylic reaction vessel, and air containing 3 ppm of methyl mercaptan or trimethylamine was passed through at 5°C. The flow rate was set at SV=31200 hr⁻¹ with the relative humidity at 50±10%. The outlet gas was sampled with a syringe, and concentrations analyzed by gas chromatography.

[0050] The results of measurements and the characteristics of the catalyst used are shown in Table 1.

	processed at 800°C in N ₂ +CO ₂	1030	N ₂	Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.5	ND	ND	ND	0.1	0.1
--	---	------	----------------	------------------------	-----	----	----	----	-----	-----

[0052] Each of the honeycomb shape molded metal oxide bearing active carbon bodies according to the present invention (Embodiments 1 - 3) substantially eliminated the methyl mercaptan, a malodorous substance, completely and exhibited superior deodorant capabilities. Conversely, as is shown in the comparative examples (1 and 2), in each of the cases where active carbon substrates obtained by normal methods other than that of the present invention or commercial catalysts were used methyl mercaptan was eliminated at a slower rate.

[0053] Next, after cooling active carbon activated as in Embodiment 1 in N₂ when removed, a molded metal oxide bearing active carbon body formed into the honeycomb shape is obtained by producing active carbon with a different temperatures when removed in air and making [it] carry a metal oxide by the same method as in Embodiment 1. Trimethylamine gas elimination performance was measured using these active carbon molded bodies through the same method as in Embodiment 1.

[0054] These results and the characteristics of the active carbon molded bodies used are shown in Table 2. Here, the initial load of trimethylamine is 24 mg, and the trimethylamine concentration in the air used for continuous flow tests is 3 ppm.

[0055]

[Table 2]

	Removal temperature	Specific surface	Catalyst In	Amount of	Concentration of trimethylamine at outlet / ppm
--	------------------------	---------------------	----------------	--------------	--

	°C	area m ² /g	parenthesis is the amount applied wt.%	trimethyla mine remaining from the initial load after 24 hours / ppm	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	180 min.
Em bo di me nt 4	300	1060	Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Co mp ara tiv e Ex am ple 3	350	1000	Mn (2.0) + Cu (1.0)	3.8	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8
Co mp ara tiv e Ex am ple 4	400	1020	Mn (2.0) + Cu (1.0)	5.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.8

[0056] As is shown in Table 2, the performance of the honeycomb shaped metal oxide bearing active carbon according to the present invention depends upon the temperature of the first contact with air after cooling, and if it is 300°C or higher, it can be seen that there is a large reduction in the capabilities for eliminating malodorous gases.

[0057] Next, using a molded metal oxide bearing active carbon body formed into a honeycomb shape wherein, under conditions with a different partial pressures for water vapor in the activating gas when the coconut shell carbon is activated and after activation such that a specific surface area of 1200 m²/g is formed at 900°C, the active carbon is removed into a vessel having undergone nitrogen exchange, cooled to below 300°C in that nitrogen, and further made to carry a metal oxide by the same method as in Embodiment 1, the elimination performance for trimethylamine gas was measured by the same method as in Embodiment 1.

[0058] These results and the characteristics of the active carbon molded bodies used are shown in Table 3. Here, the initial load of trimethylamine is 24 mg, and the trimethylamine concentration in the gas used for continuous flow tests is 3 ppm.

[0059]

[Table 3]

	Specific surface area m ² /g	Activation gas H ₂ O:C O ₂ :N ₂ :O ₂	Cooling gas	Catalyst In parenthesis is the amount applied wt.%	Amount of trimethylamine remaining from the initial load after 24 hours / ppm	Concentration of trimethylamine at outlet / ppm				
						30 min	60 min	90 min	120 min	180 min
Em bodime nt 5	1060	14:25:6 0.9:0.1	N ₂	Mn (2.0) + Cu (3.0)	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
	1040		N ₂	Mn (2.0) + Cu (3.0)	1.6	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7
	Co mp arat ive	17:22:6 0.8:0.2	N ₂	Mn (2.0) + Cu (3.0)	2.3	0.3	0.5	0.6	0.8	0.9

Example 5		20:19:6 0.9: 0.1								
Comparative Example 6										

[0060] As is shown in Table 3, the performance of the honeycomb shaped metal oxide bearing active carbon according to the present invention depends upon the concentration of water vapor during activation, and it can be confirmed that when the water vapor concentration is 15% or less, high-level catalytic properties are exhibited, and when the water vapor concentration increases, or putting in another way, in conditions when the activation speed is high, the oxidation catalytic properties of the active carbon obtained decrease rapidly.

[0061] Next, active carbon carriers made to carry different metal oxides are prepared by the same method as in Embodiment 1, and molded active carbon bodies are prepared by the same extrusion molding as in Embodiment 1. Furthermore, a molded active carbon body carrying no metal oxide was prepared for comparison. Methyl mercaptan and trimethylamine elimination performance was measured using these active carbon molded bodies through the same method as in Embodiment 1.

[0062] These results and the characteristics of the active carbon molded bodies used are shown in Tables 4 and 5. Here, the initial load of methyl mercaptan is 409 mg, and the

initial load of trimethylamine is 24 mg. Furthermore, the concentration of methyl mercaptan or trimethylamine in the gas used for continuous flow tests was 3 ppm.

[0063]

[Table 4]

	Catalyst In parenthesis is the amount applied wt.%	Amount of methyl mercaptan remaining from the initial load after 24 hours / ppm	Concentration of methyl mercaptan at outlet / ppm				
			30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	180 min.
Embodiment 6	Mn (2.5)	0.2	ND	ND	ND	0.1	0.1
Embodiment 7	Mn (2.0) + Ca (1.5)	0.3	ND	ND	ND	0.1	0.1
Embodiment 8	Cu (3.0) + Ni (1.0)	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
Embodiment 9	Cu (2.0) + Zn (2.0)	0.8	ND	0.1	0.1	0.2	0.1
Comparative Example 7	--	12.4	1.4	1.5	1.7	2.0	2.2

[0064]

[Table 5]

	Catalyst In parenthesis is the amount applied wt.%	Amount of trimethyla mine remaining from the initial load after 24 hours / ppm	Concentration of trimethylamine at outlet / ppm				
			30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	180 min.
Embodiment 10	Ni (1.0) + Cu (5.0)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
Embodiment 11	Cr (2.5) + Cu (4.0)	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
Embodiment	Co (2.0) +						

12 Embodiment	Fe (3.0) Mg (1.5) + Fe (3.5)	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
13 Comparative Example 8	--	8.5	2.0	1.9	2.1	2.4	2.3

[0065] As is shown in Tables 4 and 5, it can be confirmed that the honeycomb shaped metal oxide bearing active carbon according to the present invention (Embodiments 6 - 13) has superior oxidation catalytic performance for malodorous gases such as methyl mercaptan and trimethylamine, but that active carbon molded bodies that do not carry metallic salts (Comparative Examples 7 and 8) have low elimination performance.

[0066] Furthermore, tests where the amount of organic binder added for use during extrusion molding was changed were carried out. Metal oxide bearing active carbon powder prepared in the same manner as in Embodiment 1 was kneaded and extrusion molded with varying amounts of organic binder added. The previously mentioned "Seranda YB115IW" (Embodiments 14 and 15 and Comparative Examples 9 and 10) and a mixed binder of 83 parts polysaccharides produced by microbes "Biopoly P-1" (produced by Takeda Chemical Industries, Ltd.) with 2 parts carboxymethyl cellulose (CMC) and 15 parts bentonite (Embodiments 16 and 17 and Comparative Examples 11 and 12) were used as organic binders and molding carried out.

[0067] Methyl mercaptan elimination performance tests similar to those in Embodiment 1 are carried out using these molded active carbon bodies. Here, the initial load of methyl mercaptan is 409mg, and the methyl mercaptan concentration in the air used for continuous flow tests is 3 ppm. Furthermore, crush strength tests (b axis orientation) were carried out on the molded bodies.

[0068] The results are given in Table 6. Here, BP is the Biopoly, CMC the carboxymethyl cellulose, and BT the bentonite.

[0069]

[Table 6]

	Parts organic binder	Type of organic binder	Crush strength in b axis orientation Kg/cm ²	Specific surface area M ² /g	Catalyst In parenthesis is the amount applied wt.%	Amount of methyl mercaptan remaining from the initial load after 24 hours / ppm	Concentration of meth mercaptan at outlet / ppm			
							30 min.	60 min.	90 min.	1 h
Comparative Example 9 Embodiment 14	0.5	Seranda	1.6	1090	Mn (2.0) + Cu (1.0) Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.2	ND	ND	0.1	0.
Embodiment 15	5.0	Seranda	34.5	1080	Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.1	ND	ND	ND	N
Comparative Example 10	20.0	Seranda	41.8	1060	Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.1	ND	ND	ND	N
Comparative Example 11 Embodiments 16	55.0	Seranda	55.2	760	Mn (2.0) + Cu (1.0)	4.2	0.3	0.3	0.6	1.
Embodiments 17	0.5	BP+CMC +BT	2.4	1120	Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.2	ND	ND	ND	0.
Comparative Example 12	10.0	BP+CMC +BT	36.8	1090	Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.3	ND	0.1	0.1	0.
	25.0	BP+CMC +BT	44.9	1040	Mn (2.0) + Cu (1.0)	0.4	ND	0.1	0.2	0.
	60.0	BP+CMC +BT	52.7	740	Mn (2.0) + Cu (1.0)	3.9	0.2	0.4	0.7	1.

[0070] As is shown in Table 6, both elimination performance for malodorous gases and the crush strength are high when the amount of organic binder added is 1 - 50 parts (Embodiments 14 - 17), but when the amount of binder added is one part or less (Comparative Examples 9 and 11) the strength of the molded honeycomb body drops and it is unable to hold up practically; furthermore, when 50 parts or greater of the binder is used (Comparative Examples 10 and 12), there is a large drop in the malodorous substance

elimination for methyl mercaptan. Furthermore, in no case does the molded honeycomb body generate fine powder.

[0071]

[Effects of the Invention]: The molded metal oxide bearing active carbon body according to the present invention has a high oxidation catalyst functionality even at room temperature or low temperatures when malodorous gases have an extremely low concentration, and furthermore, since it has a honeycomb shape, pressure loss is extremely low, so it is superior in oxidation elimination capacity for malodorous substances such as methyl mercaptan and trimethylamine. Using these characteristics, [it] can be used for the elimination of methyl mercaptan and other malodorous gases in refrigerators, toilets and air cleaners.

Continued from front page

(51) Int. CI. ⁶	Identification No	JPO File No.	FI	Tech. Indic.
B01J	23/16		B01J	23/34 A
	23/34			23/70 A
	23/70			23/80 A
	23/745			23/86 A
	23/75		C01B	31/08 A
	23/755		B01J	32/00
	23/80		B01D	53/36 ZABH
	23/889		B01J	23/74 301A
	23/86			311A
C01B	31/08			321A
//B01J	32/00			23/84 311A